

Verfahren zur Herstellung eines Oxygenates als Additiv in Kraftstoffen, insbesondere in Dieselkraftstoffen, Ottokraft-
stoffen und Rapsmethylester

5 Gegenstand der Erfindung

Die vorliegende Erfindung beschreibt den Einsatz und die Herstellung eines Oxygenates in Dieselkraftstoffen, Ottokraft-
stoffen und Rapsmethylester, bei denen die Zündwilligkeit erhöht wird und die Partikelemission verringert wird. Diese Verbesserungen werden z. B. erreicht durch a) Herstellung von 2,2 Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan aus Glycerin und Aceton und b) Umsetzung des in Stufe a) hergestellten 2,2 Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan mit Isobuten, um die restliche OH-Gruppe zu verethern.

10 Beschreibung des Standes der Technik

Der Zusatz von Sauerstoffverbindungen zu Kraftstoffen in Form von Alkoholen und Ethern hat sich bewährt. Durch diesen Einsatz konnten die ökologisch bedenklichen Bleiverbindungen, die als Antiklopftmittel in Kraftstoffen dienten, abgelöst werden. Es bestand die Aufgabe, durch Derivatisierung des Glycerinmoleküls eine Verbindung herzustellen, die sich als Kraftstoffkomponente eignet.

25 Als geeignete Verbindungsklassen, die auch teilweise schon publiziert und schutzrechtlich beschrieben worden sind, boten sich folgende Verbindungsklassen an:

30 - Glycerinether

- 2 -

- Glycerinester
- Glycerinacetale

Glycerinether

- 5 Die Herstellung von Glycerinethern ist in verschiedenen Patentschriften geschützt worden. So wird in der Patentschrift US 1 968 033 die Veretherung von mehrwertigen Alkoholen beschrieben. Die Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen und tertiären Olefinen wird in der DE 4 222 183 schutzrechtlich behandelt. Eine Verfahrensvariante zur großtechnischen Herstellung von Glycerinethern ist in der EP 649 829 entwickelt worden.
- 10

Neben dieser allgemeinen Beschreibung für die Herstellung von
15 Glycerinethern sind spezielle Katalysatorsysteme für die Umsetzung zu dieser Produktklasse in verschiedenen Patentschriften untersucht worden. In der DE 1 224 294 werden für die Umsetzung saure Festbettkatalysatoren eingesetzt.

- 20 Als Nebenprodukt fallen Glycerinether bei der Abtrennung von tertiären Olefinen aus der C₄-Fraktion bei der Rohöldestillation an. Dies wird in der Patentschrift US 1 968 601 behandelt.

- 25 In der Patentschrift US 4 605 787 wird die Herstellung von Alkyltertiäralkylethern beschrieben, wobei als Katalysatorsysteme saure Zeolithe verwendet werden. Die Glycerinether werden auch als Phasenvermittler bei der Umsetzung von Glycerin und Isobuten in der DE 1 224 294 eingesetzt.

- 3 -

In der WO 94/01389 wird die Herstellung von Polyalkylethern aus Polyhydroxyverbindungen mit einem höheren Molekulargewicht beschrieben.

- 5 Nicht nur die einzelnen Verfahrensschritte zur Herstellung von Glycerinethern sind schutzrechtlich bearbeitet worden, sondern auch ihr Einsatz als Kraftstoffkomponente in Dieselkraftstoffen und Benzin.
- 10 Es ist bekannt, dass die Zugabe von Oxygenaten in Kraftstoffen eine Qualitätsverbesserung ergibt.

In der WO 81/00721 wird ein Kraftstoffgemisch beschrieben, welches durch den Zusatz von Alkoholen, Wasser, Ethern und Pflanzenöl modifiziert worden ist. Auch die Patentschrift US 4 353 710 befasst sich mit der Modifizierung von Dieselkraftstoffen mit Ethern und Estern.

- 20 Der Zusatz von Ethern in Dieselkraftstoffen ist in der DE 3 140 382 beschrieben worden.

Die Verbesserung der Dieselkraftstoffqualität durch den Zusatz von aliphatischen Polyethern konnte in der Patentschrift US 2 655 440 nachgewiesen werden. Ein Gemisch von Alkohol und 25 oxygenierten Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von 250 - 500 wurde in der Patentschrift US 4 753 661 eingesetzt zur Verbesserung der Benzinqualität und der Dieselkraftstoffqualität.

- 4 -

Die in der US 5 308 365 beschriebene Erfindung bezieht sich auf eine Dieselqualität mit geringem Schwefelgehalt durch Zusage von Dialkyl- und Trialkylderivaten des Glycerins.

5 Der Einsatz dieser Glycerinether soll dazu dienen, die Hydrophilie zu beseitigen, die Erniedrigung der Siedetemperatur in den Bereich des Siedediagramms der Kraftstoffkomponente zu bringen und die Absenkung der Dichte unter Beibehaltung der Cetanzahl zu erreichen.

10

Der Nachteil dieser Substanzen ist, dass ein Glycerinethergemisch anfällt mit maximal 11 % an Triether. Der Rest besteht aus Mono- und Diether, die auf Grund der noch vorhandenen Hydroxylgruppen teilweise nicht löslich sind in den einzelnen
15 Kraftstoffkomponenten.

Durch die sterische Hinderung ist eine 100 %ige Umsetzung zu Triethern nicht möglich. Die Umsetzungsreaktion zu Glycerinethern ist nahezu thermoneutral und stark entropisch. Das
20 führt dazu, dass mit zunehmender Temperatur die Ausbeute vermindert wird und eine Oligomerisierung eintritt. Bei einer Absenkung der Reaktionstemperatur wird aber die Umsetzung so weit verlangsamt, dass kaum noch ein nennenswerter Umsatz stattfindet.

25

Glycerinester

Die Herstellung von Glycerinestern wird in der DDR-Patentschrift 156 803 beschrieben. Dabei geht es um die Herstellung von Triacetin.

30

- 5 -

Die Veresterung zu niederen Glycerinestern führt zwar den Siedepunkt in den Bereich des Dieselkraftstoffes, aber ohne einen längeren Acylrest wird kein ausreichendes Zündverhalten erreicht. Andererseits ist das Siedeverhalten des Triacetins

5 zu hoch und schließt daher einen Einsatz im Ottokraftstoff aus. Bei Glycerinestern, die im Siedebereich der herkömmlichen Kraftstoffkomponenten liegen, ist die Löslichkeit in den Kraftstoffen nicht mehr gewährleistet.

10 Der Nachteil dieser Substanzklasse liegt in den unzureichen-
den physikalischen Eigenschaften, die einen Einsatz in Otto-
kraftstoffen ausschließt und der mangelnden Zündwilligkeit in
Dieselkraftstoffen.

15 **Glycerinacetale**

Die Herstellung von Glycerinacetaten wird in den Veröffentli-
chungen von

R. R. Tink, E. Y. Speneer, J. M. Roxburgh - Can. J. Techn. 29
243 (1951)

20 und

R. R. Tink; A.C. Neish - Ca. J. Techn. 29 243 (1951)
am Beispiel der Umsetzung von Glycerin mit Butyraldehyd be-
schrieben.

25 Dioxolane mit längeren Alkylresten, deren Herstellung von C.
Piantadosi (J. Org. Chem. 20; 6613 (1958)) beschrieben wird,
kommen aus wirtschaftlichen Erwägungen nicht in Frage.

Ausschlaggebend für eine Zumischung in Dieselkraftstoff, Ot-
30 tokraftstoff und Rapsmethylester ist seine Löslichkeit in

- 6 -

diesen Kraftstoffkomponenten. Dies ist durch die vorhandene Hydroxylgruppe jedoch sehr problematisch. Wenn auch die Siedelage des Glycerins in seinen Acetalen drastisch abgesenkt wird, die Dichte liegt in allen Fällen deutlich über 1,02
5 g/ml.

Der Einsatz dieser Acetale im Dieselkraftstoff war enttäuschend wegen seines schlechten Zündverhaltens.

10 **Kurze Beschreibung der Erfindung**

Glycerin als extrem hydrophile Substanz ist weder mit Ottokraftstoff (OK) noch mit Dieselkraftstoff (DK) und Rapsmethylester (RME) mischbar. Die Aufgabe besteht darin, Glycerin so zu derivatisieren, dass die Produkte als Kraftstoffkomponenten in DK, OK und Rapsmethylester eingesetzt werden können. Dazu ist es notwendig, sie mit Kraftstoffen verträglich zu machen, um die Kraftstoffnormen zu erfüllen.
15

Die Verträglichkeit zu den DK, OK und RME wird erreicht durch
20 eine vollständige Umsetzung der am Molekül des Glycerins vorhandenen Hydroxylgruppen. Einerseits durch die Umsetzung zum Acetal und der Veretherung der noch vorhandenen Hydroxylgruppe durch ein tertiäres Olefin.

25 Die so dargestellten Derivate sind in jedem Verhältnis mischbar mit DK, OK und RME.

Der Zusatz solcher Substanzen ergab eine geringere Partikel-emission und eine bessere Zündwilligkeit als reiner DK, OK
30 und RME.

- 7 -

Beispiel für die Herstellung

In einer ersten Reaktionsstufe wird z.B. Glycerin mit Aceton zum 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan umgesetzt. Anschließend wird das 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan in einer säurekatalysierten Reaktion mit Isobuten verethert.

Herstellung von 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan

10 In einem 5 Liter-Kolben werden 600 g Glycerin (wasserfrei), 3600 g Aceton und 2,5 g p-Toluolsulfonsäure unter kräftigem Rühren vermischt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 60 g Kaliumcarbonat (wasserfrei) vermischt. Nach weiterem Rühren von ca. 1 Stunde wird
15 die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat fraktioniert destilliert.

Nach einem Vorlauf von Aceton, das in eine weitere Reaktion eingesetzt werden kann, destilliert man bei einem Druck von
20 15 Torr das 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan in einem Siedebereich von 82 - 84° C ab.

Die Ausbeuten lagen bei 550 - 600 g. Nach gaschromatischer Prüfung besaß die Substanz eine Reinheit von > 98 % und einen
25 Brechungsindex von n = 1,432.

Herstellung von 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan-tert butylether

300 g des 2,2 Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolans werden
30 in einem Autoklaven mit 2,5 g p-Toluolsulfonsäure vorgelegt

- 8 -

und auf -30°C abgekühlt. Anschließend werden 600 g Isobuten zugegeben. Diese Mischung wird unter Verwendung eines Magnetrührers auf 90°C zur Reaktion gebracht.

- 5 Anschließend wird das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur gekühlt und nach Öffnen des Einlaßventiles das nicht umgesetzte Isobuten abgezogen, wobei es zwecks Wiederverwendung durch Tiefkühlung in einer Kühlfalle kondensiert wird. Die im Druckgefäß zurückbleibende Reaktionsmischung wird mit Natriumtertiärbutylat (5,0 g) versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das Filtrat fraktioniert.
- 10

Nach einem relativ geringen Vorlauf geht das Endprodukt bei
15 20 Torr in einen Siedeintervall von 82 - 85° C über.

Die beschriebenen Umsetzungen wurden mehrfach wiederholt und ergaben durchschnittliche Ausbeuten von 300 g.

- 20 Nach gaschromatografischer Prüfung wurde bei der beschriebenen Umsetzung eine Reinheit von > 95 % und einen von der Reinheit abhängigen Brechungsindex $n_D = 1.4190 - 1.4260$ erhalten.
- 25 Um ein Produkt mit einer Reinheit von > 99 % zu erhalten, wurde das Destillat mit Phenylisocyanat versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde erneut im Vakuum fraktioniert. Das gewünschte Produkt fiel hierbei in einer mittels Gaschromatographie überprüften Reinheit von > 99 % an.

- 9 -

Der Einsatz von 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan tert butylether (STBE) als Kraftstoffkomponente

Die oben beschriebene Substanz wurde als Additiv Dieselkraftstoffen, Ottokraftstoffen und Rapsmethylester beigemischt.

- 5 Dabei konnten wir feststellen, dass die Partikelemission verringert wird in Form der Trübung und die Zündwilligkeit in Form von dp max. anstieg.

	Trübung [%]	dp max bar/° kW
DK handelsüblich	2,20	6,68
DK + 20 % STBE	1,16	8,13
RME	1,03	5,61
RME + 20 % STBE	0,00	6,43